

Congelación de alimentos bajo alta presión

SANZ, P.D.; OTERO, L.; MOLINA-GARCÍA, A.D.; GUIGNON, B.; FERNÁNDEZ, P.P.Y APARICIO, C. INSTITUTO DEL FRÍO (CSIC). 28040 MADRID.

El empleo de altas presiones en tecnología de alimentos, se remonta a 1899, Hite realizó ensayos con alta presión en leche para intentar incrementar su conservación reduciendo la microflora. Sin embargo en aquella época no era posible este método en la industria, por lo que sus trabajos fueron olvidados hasta 1989 cuando el Ministerio de Agricultura japonés con empresas de ingeniería y alimentación formó la "Asociación para la Investigación y Desarrollo de la tecnología de altas presiones" en la industria alimentaria.

Introducción

Bajo la denominación genérica de tecnologías emergentes, se asiste en nuestros días, a la valoración de la efectividad de diferentes tecnologías que, de un modo incipiente, se vienen desarrollando sólo a nivel de laboratorio. De entre ellas, aparecen, por ejemplo, la de la aplicación de campos electromagnéticos, la del uso de pulsos eléctricos o la del empleo de altas presiones hidrostáticas. Los trabajos básicos de tipo físico-fundamental que sustentan esta última tecnología son debidos a Bridgman (1912), quien determinó una serie importante de propiedades termodinámicas del agua en ese dominio de presiones.

Pero el empleo de altas presiones en tecnología de alimentos es todavía más antiguo. Ya en 1899, Hite realizó ensayos con alta presión en leche para intentar incrementar su conservación reduciendo su microflora. Sin embargo, en aquella época no era posible emplear esta técnica para trabajar a nivel industrial. Así pues, sus trabajos quedaron adormecidos hasta 1989 cuando el Ministerio de Agricultura japonés, en colaboración con 21 empresas de ingeniería y alimentación nacionales, formó la "Asociación para la

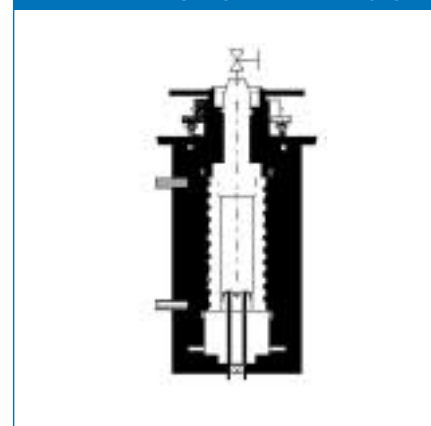
investigación y desarrollo de la tecnología de altas presiones en la industria alimentaria". En 1990, la empresa japonesa Meidi-Ya introdujo en el mercado japonés las primeras mermeladas comerciales tratadas con alta presión. Esta misma empresa, posteriormente, en 1991, inició la comercialización de yogures, gelatinas, salsas y macedonias de frutas. En ese mismo año, dos empresas más, Pokka y Wakayama, instalaron equipos semicontinuos para tratar zumos bajo presión con unas capacidades respectivas de 600 y 4000 l/h respectivamente. Desde entonces, su implantación en Japón ha sido muy grande. En Europa y en USA también se está desarrollando esta tecnología. Por ejemplo, en Francia, la empresa Pernod Ricard comercializa zumo de naranja presurizado; en USA y Méjico, la compañía Avomex comercializa guacamole y en España, las empresas Espuña y Campofrío, tienen en el mercado jamón de york y otros productos cárnicos listos para un cocinado rápido.

Principios básicos y equipamiento

Esta tecnología se basa en dos principios básicos: El Principio de Le Chatelier (todo fenómeno que se acompaña de



FIGURA 1: VASIJA PARA EL TRATAMIENTO POR ALTA PRESIÓN



una disminución de volumen se ve acelerado por un aumento de presión) y viceversa y la Ley isostática (a presión se transmite de forma instantánea y uniforme a través de toda la masa del producto, independientemente de su volumen). Por tanto, el tiempo de presurización es independiente del volumen de la muestra, al contrario de lo que ocurre con los tratamientos térmicos.

El dominio de aplicación de esta tecnología comprende desde los 100 MPa hasta los 1000 MPa. Por ese motivo, el



FIGURA 2: CONGELACIÓN POR CAMBIO DE PRESIÓN.
PROCESO ABCDE: PROVOCADA POR UNA EXPANSIÓN RÁPIDA;
PROCESO ABC12E: PROVOCADA POR UNA EXPANSIÓN LENTA

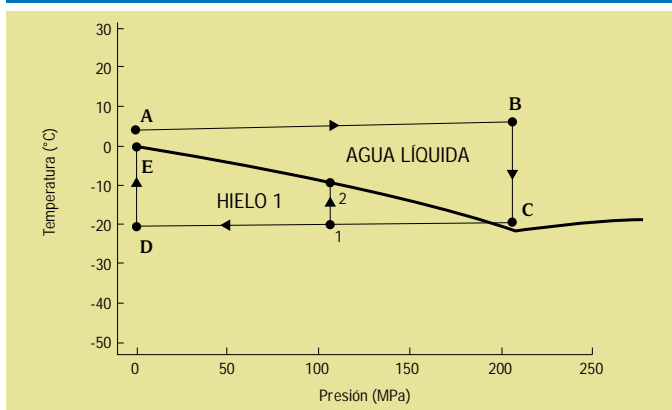
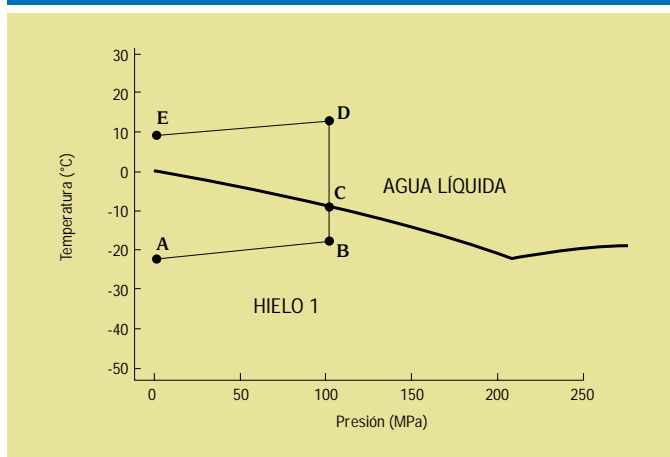


FIGURA 3: DESCONGELACIÓN ASISTIDA POR ALTAS PRESIONES



equipamiento empleado en esos procesos ha de ser bastante especial. El alma de esos sistemas es la vasija contenedora de las muestras. La Figura 1 muestra una de ellas, cuyo volumen ha de adaptarse lógicamente a las necesidades productivas. Completan la instalación, el sistema de termostatización, el equipamiento de presurización, las válvulas, el tubeado, el aislamiento, ...

Las altas presiones, provocan desnaturalización, coagulación y gelificación sobre proteínas, los almidones y los ácidos

nucleicos por modificaciones en los enlaces no covalentes. Ya en 1914, Bridgman observó la coagulación de la clara de huevo bajo presión debida a la desnaturalización de proteínas. Día a día se conocen nuevas fuentes de aplicación de las altas presiones a la tecnología de alimentos. La más general es la de la pasteurización complementaria a los tratamientos térmicos. Otras de ellas se basan en la potenciación de la gelificación del almidón, la variación de la temperatura de fusión de las grasas, obtención de

nuevos compuestos y alimentos, etc. El grupo que realiza esta publicación se dedica más de lleno al estudio de los procesos de congelación y descongelación realizados en el dominio de las altas presiones y las bajas temperaturas, que es lo que se desarrolla a continuación.

Procesos prácticos de congelación y de descongelación con altas presiones

De entre los existentes, podríamos destacar:

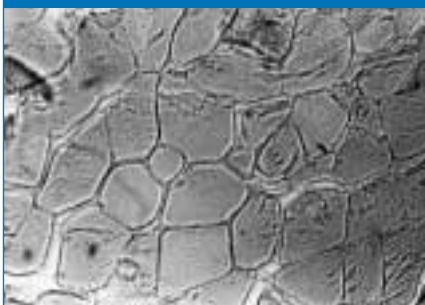
Congelación por cambio en la presión

La congelación por cambio de presión se caracteriza porque el cambio de fase viene provocado por un cambio de presión.

En este proceso, la muestra se enfría bajo presión, tal y como se indica en la Figura 2, permaneciendo en todo momento en estado líquido (tramo BC). Una vez conseguida la temperatura deseada en todo el volumen de producto se realiza una expansión hasta presión atmosférica (tramo CE). En esta expansión, la presión puede ser liberada lentamente (tramo C12E) o rápidamente (tramo CDE). Los puntos 1 y D, alcanzados en la expansión bien lenta o rápida, suponen un elevado grado de subenfriamiento y provocan una nucleación uniforme en todo el volumen de producto de pequeños cristales de hielo. Tras las expansiones rápidas, el agua permanece en estado líquido a presión atmosférica y a temperaturas por debajo de 0°C (punto D), al menos durante unos instantes (Sanz, Otero, de Elvira y Carrasco, 1997; Otero y Sanz, 2000...). Así, el agua se halla subenfriada y en estado metaestable a presión atmosférica. Las expansiones lentas conducen a condiciones metaestables sólo bajo presión (punto 1) y la curva de fusión se alcanza antes de la liberación completa de la presión, tan pronto como se produce el suficiente subenfriamiento necesario para promover la nucleación del hielo. Por consiguiente, la nucleación del hielo se produce, en cada uno de esos casos, a distintos niveles de subenfriamiento, que son alcanzados a distintas presiones. Así pues, cada cinética de congelación será diferente.

Las congelaciones provocadas por cambio de presión son particularmente interesantes debido al hecho de que aparecen subenfriamientos –y, por tanto, nucleación– después de la liberación de la presión, a través de toda la muestra y no sólo

FIGURA 5: SECCIÓN TRANSVERSAL DE UNA MUESTRA DE MÚSCULO DE VACUNO FRESCA



en su superficie. Por ese motivo, los cristales de hielo que se forman se distribuyen uniformemente en todo su volumen.

Descongelación asistida por alta presión

La descongelación asistida por alta presión se caracteriza porque se produce a presión constante, mayor que la atmosférica, mientras se incrementa la temperatura de la muestra por encima del punto de fusión correspondiente (Figura 3).

La descongelación se produce desde la superficie hacia el centro de la muestra, tal y como sucede a presión atmosférica.

En la práctica, es difícil de llevar a cabo este tipo de experimentos, ya que la temperatura inicial de la muestra debe ser lo suficientemente baja como para mantenerse por debajo de la curva de fusión durante todo el proceso de compresión (Otero y Sanz, 2003). Por los mismos motivos, no es posible alcanzar elevadas presiones.

Descongelación inducida por presión

La descongelación inducida por presión se caracteriza porque la transición de fase se inicia por un cambio de presión y se continúa a presión constante (Figura 4). Durante la compresión, una vez se alcanza la curva de cambio de fase (punto B) se inicia la descongelación que se ve reflejada en un descenso en la

FIGURA 6a

Corte transversal a las fibras de carne de cerdo congelada con nitrógeno líquido. Zona superficial.

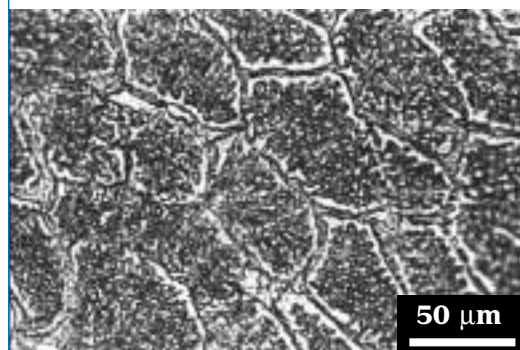
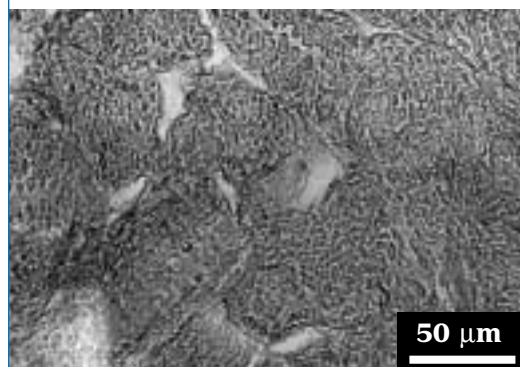


FIGURA 6c

Corte transversal a las fibras de carne de cerdo congelada por cambio brusco de presión. Zona superficial.



temperatura de la muestra (tramo BC). Una vez alcanzada la presión de trabajo (punto C), el proceso de descongelación se completa a presión constante durante el tramo CD.

Para dos muestras a una misma temperatura inicial, cuanto mayor es la presión de trabajo, el descenso de temperatura es mayor y menor la duración del plateau debido a que se descongela una mayor cantidad de agua durante la presurización. Además, a mayor presión,

FIGURA 4: DESCONGELACIÓN INDUCIDA POR PRESIÓN

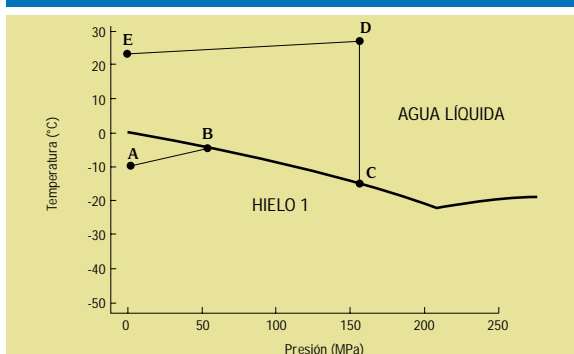


FIGURA 7: MELOCOTÓN FRESCO

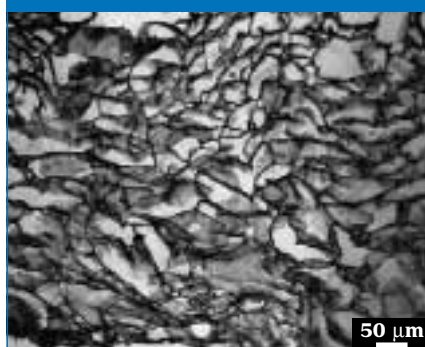


FIGURA 8: MANGO CONGELADO EN TÚNEL. ZONA SUPERFICIAL DE LA FRUTA

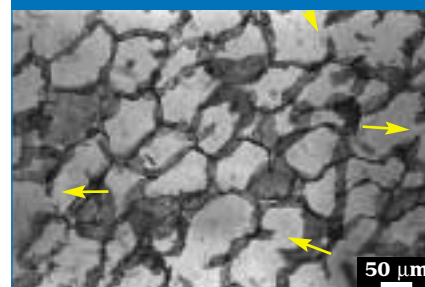


FIGURA 6b

Corte transversal a las fibras de carne de cerdo congelada con nitrógeno líquido. Zona central.

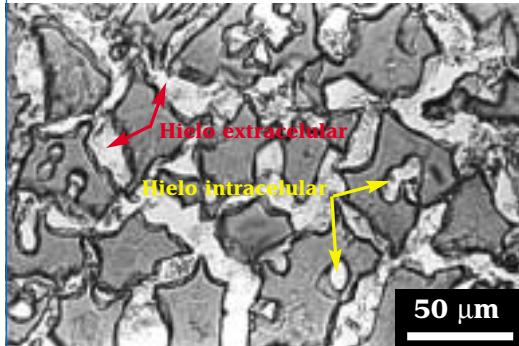
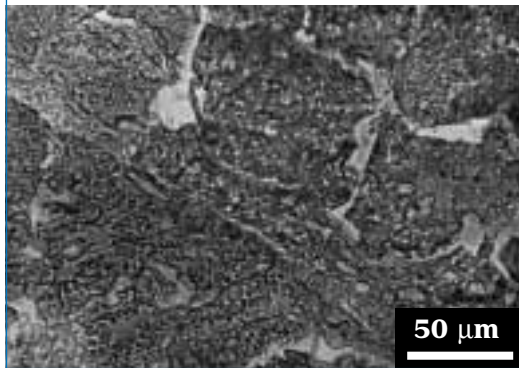


FIGURA 6d

Corte transversal a las fibras de carne de cerdo congelada por cambio brusco de presión. Zona central.



menor es el calor latente que ha de suministrarse, mientras que el gradiente térmico entre la fuente de calor y el frente de fusión es mayor.

Para procesos de descongelación a igual presión de trabajo, las muestras con una temperatura inicial mayor se descongelan más deprisa, debido a que hay que suministrar menor cantidad de calor para alcanzar la curva de cambio de fase durante la presurización y, por tanto, antes inician su descongelación.

Efectos de la congelación por cambio brusco de presión sobre la microestructura de los alimentos.

Con objeto de analizar los efectos de este tipo de congelación sobre la microestructura de los alimentos, se describe, a continuación, una serie de resultados obtenidos para los alimentos de origen animal y para los de origen vegetal. En general, se han congelado alimentos enteros y de gran volumen. Eso ha sido así, debido a la necesidad de poner de manifiesto diferencias acusadas en las velocidades de congelación, como consecuencia de los gradientes térmicos provocados en la congelación, las cuales son, obviamente, más visibles en esos casos. La Figura 5 muestra la microestructura óptica de un músculo de carne fresca. Los procesos tradicionales de congelación están completamente regidos por la presencia de gradientes térmicos. Por ejemplo, una congelación con un túnel de aire posee un coeficiente de transmisión superficial menor que cuando se congela con un método criogénico. En estos casos, cuanto mas alta es la velocidad de congelación, más “calidad” se aporta al alimento. La congelación criogénica con nitrógeno líquido es capaz de extraer suficiente calor para producir la nucleación dentro de las fibras de carne y, por tanto, el agua permanece dentro de las células. La Figura 6(a) muestra la multitud de pequeños cristales intracelulares que se producen en la superficie del producto, en contacto con el medio de congelación, con un diámetro máximo medido de 8 µm. También se producen cristales extracelulares; sin embargo, éstos ocupan poco volumen relativo; ya que, aproximadamente el 90% de agua en la carne fresca se encuentra en el espacio intracelular. La velocidad de congelación es, en esta zona, muy alta con un tiempo característico de congelación de 7 minutos. Sin embargo, debido a los

gradientes térmicos que se establecen, esto es sólo posible en la superficie del producto. En el centro de la muestra, el tiempo característico se ha triplicado al disminuir la velocidad de congelación, alcanzando los 21 minutos. Por ello, la zona interna presenta cristales de hielo intra- y extracelulares, Figura 6(b), con diámetros medios mucho mayores que los correspondientes a la superficie, que distorsionan, de nuevo, las fibras. Por tanto; desde el punto de vista microestructural, cuando se trabaja con alimentos grandes, los beneficios atribuidos a la congelación criogénica se limitan sólo a su zona externa; ya que, los gradientes térmicos que se establecen impiden que en el centro de los productos se alcancen velocidades de congelación altas. La principal limitación que presentan todos estos procesos de congelación, a presión atmosférica, es que en alimentos grandes, tras la nucleación cerca del borde refrigerado, se alcanza pronto la temperatura de cambio de fase debido a la salida de calor latente, y; por tanto, no se forman más núcleos. Así, la congelación del agua que queda todavía en estado líquido se produce por la subsecuente extracción de calor, principalmente por conducción, a través del tejido congelado. Por ello, los pocos núcleos de hielo formados en el sistema crecen desde la superficie del producto hasta su centro, de forma dendrítica, convirtiéndose en grandes cristales de hielo a expensas del agua extraída de las fibras.

Los distintos tiempos característicos de congelación que se consiguen para un mismo proceso en la superficie y en el centro de la muestra (prácticamente se triplican desde un punto a otro en todos los procesos estudiados en este experimento) ponen de manifiesto los efectos negativos de los gradientes térmicos que se establecen entre el centro térmico del alimento a congelar y el medio de conge-

FIGURA 9: MANGO CONGELADO CON NITRÓGENO LÍQUIDO. ZONA CENTRAL DE LA FRUTA.

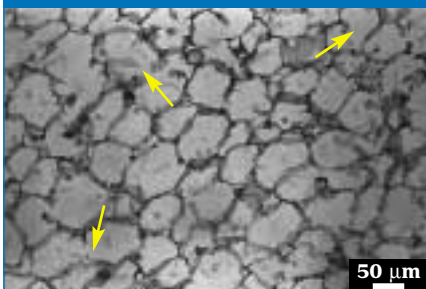


FIGURA 10: MELOCOTÓN CONGELADO POR CAMBIO BRUSCO DE PRESIÓN. ZONA SUPERFICIAL DE LA FRUTA.

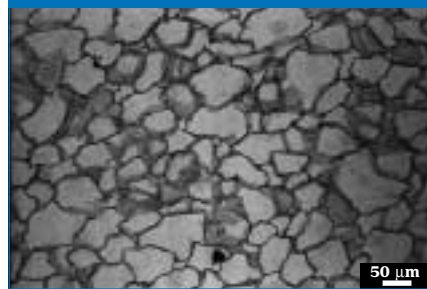
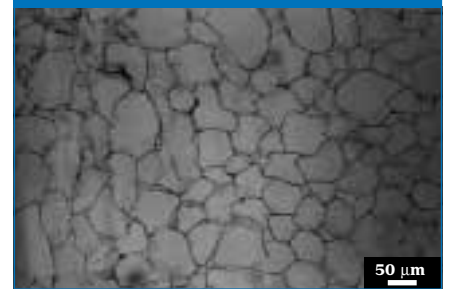


FIGURA 11: MELOCOTÓN CONGELADO POR CAMBIO BRUSCO DE PRESIÓN. ZONA CENTRAL DE LA FRUTA.



lación. Esto es de particular importancia en alimentos de gran volumen en los que las velocidades de congelación pueden ser elevadas en la superficie del producto, pero disminuir mucho hasta el centro.

Las fotografías correspondientes a carne congelada por cambio brusco de presión (Figuras 6(c) y 6(d)) muestran, tanto en el centro como en la superficie de la muestra, la existencia de gran cantidad de pequeños cristales de hielo extra- e intracelulares, estos últimos con un diámetro máximo de 7 μm . Los cristales intracelulares, como se ha visto en las congelaciones clásicas, son sinónimo de altas velocidades de congelación. En las congelaciones realizadas a presión atmosférica, sólo se consiguieron cristales intracelulares, con un diámetro equivalente medio de 3 μm , en la congelación con nitrógeno líquido; y esto, sólo en la superficie de las muestras, donde se alcanzaba un tiempo característico de congelación de 7 minutos. En las congelaciones por cambio brusco de presión, los tiempos característicos son marcadamente mayores tanto en la superficie (20 minutos) como en el centro del producto (50 minutos); sin embargo, se consiguen diámetros de cristal de hielo muy pequeños. Esto se debe a que, tras la expansión adiabática, aproximadamente el 30% del agua presente en la muestra cristaliza de manera instantánea y uniforme allí donde se encuentre, debido al alto grado de subenfriamiento que se alcanza en todo el volumen de la misma, dada la naturaleza isostática de la presión. Tras esta cristalización, se alcanza la temperatura de cambio de fase y el agua que queda sin congelar lo hace ya a presión atmosférica, de manera similar a los sistemas clásicos de congelación; pero, con la ventaja de disponer de núcleos de hielo uniformemente repartidos en todo el volumen de la muestra.

Si la velocidad de congelación, tras la expansión es suficientemente alta, el agua que queda sin congelar lo hace adheriéndose a la gran multitud de núcleos que hay dispersos por todo el volumen de la muestra, de manera que el resultado final es una gran cantidad de pequeños cristales de hielo de forma granular, distintos a los cristales de forma dendrítica típicos de aquellas congelaciones en las que la nucleación sólo se produce en la superficie, único sitio donde se podían alcanzar los subenfriamientos necesarios para iniciar la nucleación. Los cristales de hielo aparecen con for-



Alimentos congelados bajo alta presión.

ma redondeada lo que demuestra, claramente, la forma granular de los cristales de hielo formados.

La Figura 7 muestra la microestructura de un melocotón fresco. Las paredes celulares aparecen enteras, sin daños, tal y como corresponde. La estructura en la fruta fresca aparece, sin embargo, más comprimida que en las muestras congeladas que se presentan a continuación.

El proceso de congelación en túnel, requiriendo un tiempo característico de congelación de aproximadamente 10 minutos en la superficie de las frutas y de 83 minutos en el centro, para el caso del melocotón, y 91 minutos, para el caso del mango (ya que, el tamaño de este último es mayor). Así, es en este tipo de congelación donde se observa los mayores daños celulares provocados por el crecimiento de los cristales de hielo. Estos daños ya son visibles en las zonas más superficiales de la fruta que muestran las paredes celulares rotas, tal y como se aprecia en la Figura 8. En ella se

muestra la zona superficial de un mango congelado en túnel y algunas de las paredes celulares rotas se señalan con flechas amarillas. Las micrografías obtenidas del centro de la fruta congelada en túnel mostraron que los daños aumentaban de importancia desde la superficie del producto hacia el interior del mismo, igual que ocurría para el caso de la carne ya descrito.

La congelación con nitrógeno líquido, a pesar de caracterizarse por ser un proceso muy rápido, con un tiempo característico de congelación aproximadamente tres veces menor que el que se observó para el túnel, en los experimentos realizados, sufre, sin embargo, también los efectos negativos de los gradientes térmicos en productos de gran volumen como los que se han congelado. Así, en la superficie de las frutas se formaron cristales de hielo extracelular de reducido tamaño; ya que, en las micrografías obtenidas no se observaron daños relevantes en las paredes celulares; sin embargo, en el



centro, las roturas ocasionadas en las paredes, Figura 9, delataban la existencia de cristales extracelulares mayores. Además, hay que destacar que en el transcurso de la congelación se produjeron daños por agrietamiento (*freeze-cracking*), tanto en melocotón como en mango. Este daño crítico e irreversible se produce, debido a que la rápida congelación de la superficie del producto forma una coraza de hielo que se opone a la posterior expansión del volumen del alimento cuando la parte interna de éste, que inicialmente está sin congelar, sufre la transición de fase. Así, cuando los esfuerzos que se generan en el interior del producto superan la resistencia del material congelado en la superficie se produce el agrietamiento.

La congelación por cambio brusco de presión fue la que produjo los menores daños en la microestructura de los productos vegetales estudiados a las velocidades de congelación que se experimentaron. Así, en la superficie de las frutas

(Figura 10) no se observaron daños apreciables. Las paredes celulares aparecen enteras y las micrografías parecen corresponder a fruta fresca. Sólo se diferencian de éstas en que la estructura del tejido no se muestra comprimida, puesto que la fruta congelada sufre en menor medida la deshidratación del proceso de fijación previo a la observación microscópica, como se comentó anteriormente. Las micrografías correspondientes al centro de la fruta (Figura 11) muestran ya algunas paredes celulares rotas, provocadas por los gradientes térmicos que se establecen cuando la congelación, tras la expansión, se completa a presión atmosférica. Estos daños observados son pequeños, pero podrían reducirse al mínimo, como se comentó para el caso de la carne, aplicando tras la expansión potencias frigoríficas mayores. Por otra parte, es importante destacar también que, en ningún caso se observaron daños por agrietamiento, dado que la nucleación inicial del hielo es instantánea y homogénea en todo el volumen del producto, evitándose así esfuerzos internos posteriores. Sin embargo, sí se detectaron roturas en los huesos de las frutas producidas, presumiblemente, por las cámaras de aire existentes en el interior de los huesos, de mayor compresibilidad, que crearon importantes tensiones, capaces de romper el tejido leñoso de los mismos, durante la fase de compresión del proceso de congelación.

Consideraciones finales

La congelación y descongelación asistidas por presión se benefician de la disminución de calor latente del agua con la presión. Los procesos, por tanto, se llevan a cabo más rápido que sus homólogos a presión atmosférica. En el caso de la descongelación, dado que la temperatura de cambio de fase es menor, el gradiente térmico entre la fuente de calor y la temperatura de cambio de fase es también mayor, lo que contribuye a una mayor celeridad en el proceso. Un beneficio añadido es además el hecho de que la presión aporta una reducción en la carga microbiana del producto. En el caso de la congelación por cambio de presión y la descongelación inducida por presión son importantes los cambios de fase que se producen durante la expansión y la compresión, respectivamente. Para la congelación, los elevados grados de subenfriamiento que se consiguen dan lugar a nucleaciones generalizadas en todo el volu-

men de la muestra con formaciones de cristales de hielo homogéneos y de forma granular, lo que supone un menor daño estructural.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado mediante el proyecto español "Plan Nacional de I+D+I (2003-2006) MCYT, AGL 2003-06862-C02-01/ALI project; y por el proyecto de la Comisión de la UE, RTD programa "Quality of Life and Management of Living Resources", proyecto QLK1-CT-2002-D2230. Éste no refleja, necesariamente, los puntos de vista de la referida Comisión y no anticipa su política científica en ese área.

Bibliografía

- Bridgman, P. W. 1912. Water, in the liquid and five solid forms, under pressure. *Proceedings of the American Academy of Arts and Science*, XLVIII (13): 439-558.
- Hlite, B. H. 1899. "The effect of pressure on the preservation of milk". West Virginia Univ. Agr. Expt. Sta, Morgantown. *Bull.* 58: 15.
- Otero, L., Sanz, P.D. 2000. High-pressure shift freezing. Part 1. Amount of ice instantaneously formed in the process. *Biotechnology Progress*, 16: 1030-1036.
- Otero, L., Sanz, P.D. "High Pressure Assisted and High Pressure Induced Thawing: Two Different Processes". *Journal of Food Science*, 2003, Oct, 2523: 2528.
- Sanz, P.D.; Otero, L.; de Elvira y C. Carrasco, J.A. 1997. Freezing processes in high-pressure domains. *International Journal of Refrigeration*, 20: 301-307. ■



CENTRO DEL CSIC: Instituto del Frío. José Antonio Nováis, 10. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid.

Web: www.csic.es/ifrío/ingind.htm

Departamento: Departamento de Ingeniería.

Nombre Investigador: Dr. Pedro D. Sanz.

E-mail: psanz@if.csic.es

Tendencias de Investigación:

- Tecnología de Alimentos con Altas Presiones.
- Modelización de procesos de Ingeniería de Alimentos.

Estamos actualizando la página web del Instituto conteniendo más información específica del Proyecto del Plan Nacional que estamos llevando a cabo (además de otro europeo).